

STRUCTUUR EN ENERGIE IN DE ORGANISCHE CHEMIE

DR. IR. J. COOPS

00127

CB

STRUCTUUR EN ENERGIE IN DE ORGANISCHE CHEMIE

REDE

GEHOUDEN BIJ DE AANVAARDING
VAN HET HOOGLEERAARS-AMBT
IN DE FACULTEIT DER WIS- EN
NATUURKUNDE AAN DE VRIJE
UNIVERSITEIT TE AMSTERDAM OP
VRIJDAG 6 DECEMBER 1929, DOOR

DR. IR. J. COOPS



W. D. MEINEMA — UITGEVER — DELFT

*Hoogeerzame Heeren Directeuren der Vereeniging voor
Hooger Onderwijs op Gereformeerden grondslag,
Hoogachtbare Heeren Curatoren der Vrije Universiteit,
Hooggeleerde Heeren Professoren,
Zeergeleerde Heeren Doctoren,
Dames en Heeren Studenten,
En voorts gij allen, die met Uw tegenwoordigheid deze
plechtigheid wilt vereeren,*

Zeer gewenschte Toehoorderessen en Toehoorders,

Als een der oorzaken van de omwenteling, die in de physica in de laatste jaren plaats grijpt, is aan te merken het baanbreken van de discontinuïteitsgedachte in schier elk onderdeel van die wetenschap.

In de chemie werd de materiele discontinuïteit, als kern van de atomistiek, van meet af de basis, waarop het geheele gebouw werd samengevoegd.

Ook in de physica deed deze gedachte eertijds haar intrede, en al gaf zij hier het aanzijn aan een geheel nieuw hoofdstuk, de kinetische moleculairtheorie, een hoofdstuk met vele fraaie resultaten, toch speelde zij hier niet dié voorname, alles beheerschende rol, welke haar in de chemie was ten deel gevallen.

Met de ontdekking der electronen door J. J. Thomson in 1891 deed de discontinuïteit andermaal haar intrede in de physica.

Eerst in 1905 werd de groote omwentelingsperiode ingeluid, toen Planck een van de meest raadselachtige stralingsproblemen wist op te lossen met een theorie, die gebaseerd was op discontinuïteit in de stralende energie.

Aanvankelijk werd deze quantentheorie door sommige physici beschouwd als iets onnatuurlijks. Spoedig echter

bleek, dat vele verschijnselen door middel van deze „onbegrepen” theorie van uit één oogpunt te overzien waren.

Voor al werd de beteekenis der nieuwe theorie duidelijk, toen het in 1913 aan N. B o h r gelukte de discontinuïteit van materie, electriciteit en energie aanvankelijk samen te koppelen en op deze wijze een verrassend nauwkeurige berekening van een groot deel van het waterstofspectrum te leveren.

Aldra bleek dat de door B o h r gelegde brug, rustende op uiteraard van een zekere willekeur niet vrij te pleiten hypothesen, niet in staat was het zware verkeer te torsen, waartoe zij voorbestemd scheen.

Voor den bouw van een vaste brug van meer solide constructie ontbraken echter ten eenenmale de benodigde materialen. Noch de sinds N e w t o n's tijd in principe ongewijzigd gebleven klassieke mechanica, noch de relativistische mechanica van deze eeuw waren in staat de grondstoffen voor dit nieuwe bouwwerk te leveren.

Toen het oorlogsrumoer in de verte was weggestorven en het geestelijk verkeer tusschen de volkeren hersteld was, bracht de ontdekking van golf- en quantenmechanica de mogelijkheid materiaal te verkrijgen, geschikt voor het bouwen van hechte pijlers.

En al is dit nieuwe materiaal naar het uiterlijk ook nog zoo verschillend, de eruit vervaardigde bouwsels hebben dit gemeen, dat zij gefundeerd zijn op mathematischen grondslag, en — wat het voornaamste is — dat zij tot nog toe aan het gestelde doel beantwoorden.

Reeds vóór het bouwwerk ten volle voltooid is, openen zich onverwachte perspectieven en blijkt het, dat de samenkoppeling van discontinuïteit in materie, electriciteit en energie voert tot resultaten van een, tot ver buiten de grenzen der physica reikende beteekenis.

Waar nu het begin van den grooten opbloei der chemie samenvalt met de erkenning van de materiele discontinuïteit, daar zal het zeker de moeite loonen na te gaan, hoe de chemie gereageerd heeft en nog reageert op de ontwikkeling op fysisch-energetisch terrein van de voor haar eigen groei van zoo eminente beteekenis geweest zijnde discontinuïteitsgedachte.

In dit verband vraag ik dan nu ook Uw aandacht voor het onderwerp:

Structuur en energie in de organische chemie.

* * *

Het Grieksche atomisme is destijds onvruchtbaar gebleven omdat het de denk- en ook de experimenteermiddelen miste om te voldoen aan den eersten eisch van de discontinuïteitsgedachte, n.l. om in het leven te roepen een structuurleer, die de kleinste onzichtbare eenheden, welke het atomisme zich denkt, weet samen te voegen, eerst tot grootere nog onzichtbare eenheden en deze weer tot zichtbare en tastbare materie.

De natuurwetenschap der 19e eeuw verkeerde, toen het atomisme andermaal opleefde, in een daartoe veel gunstiger conditie. Nu eerst verkreeg afbraak reden van bestaan, nu er ook mogelijkheid tot opbouw bestond, of anders gezegd, eerst nadat de mogelijkheid gegeven was het „continuïteitsgebied”, gelegen tusschen de zichtbare en waarneembare dingen en de gedachte micro-eenheden te onderzoeken, verkreeg het postuleeren van discontinuïteit bestaansrecht.

De chemie, als draagster van de discontinuïteitsgedachte, heeft gedurende de 19e eeuw vrijwel het monopolie gehad tot het uitwerken van de structuurleer, — een recht, dat zij zeker niet onbenut heeft gelaten, getuige den fabelachtigen trap van ontwikkeling, welke die leer vooral in de organische chemie in den loop van die eeuw bereikte. Eerst in deze eeuw is ook de physica een deel van dat recht komen opeischen.

Wordt het nu tusschen deze beide takken van wetenschap een wedloop naar de diepste gronden der materie, nu beide zich met moleculen, atomen en electronen bezighouden, — of zullen beider resultaten elkaar aanvullen?

Krachtens het oorspronkelijke karaktersverschil van deze beide, alsook ten gevolge van den door hen reeds afgelegden ontwikkelingsweg is alleen het laatste meer mogelijk.

Dit karaktersverschil nu wordt goeddeels bepaald door den graad van discontinuïteit, aanwezig in de voorstellingen, waarvan elk dezer takken van natuurwetenschap zich bedient.

Heeft de klassieke physica de resultaten der chemische

atomistiek gebruikt als grondstof voor het ontwikkelen van de kinetische molecuulairtheorie —, binnen haar muren was eveneens plaats voor de thermodynamica, die zich voor haar betrekkingen tusschen energie en materie van geen bepaald structuurbeeld dier materie behoeft te bedienen.

De kinetische molecuulairtheorie gaf niet alleen nieuwen inhoud aan sommige thermo-dynamische abstracties, maar tevens belichtte zij duidelijk het karakter dezer wetenschap, als uitsluitend betrekking hebbend op systemen van verzameleenheden, dus van, uit zeer vele moleculen opgebouwde stoffen. Vandaar dan ook dat sommige harer begrippen, — denk slechts aan temperatuur en druk —, hun beteekenis verliezen, indien zij toegepast worden op enkelvoudige materie-eenheden, b.v. op een enkel molecule. Wel gaf de leer der aggregaatstoestanden inzicht in den bewegingstoestand der moleculen ten opzichte van elkaar, doch evenmin als de later ook op thermodynamische overwegingen berustende phasenleer, was zij in staat eenig licht te verspreiden over de inwendige structuur van die kleinste zelfstandige materie-eenheden, van de moleculen.

Het was de klassieke natuurkunde niet gegeven zelfstandig een algemeene structuurleer te ontwerpen, daartoe was zij in haar diepste wezen nog te veel gehecht aan het aloude: „*Natura non facit saltum*”. Veeleer waren haar pogingen er eertijds, volkomen terecht, op gericht, de door de chemici onderstelde discontinuïteit in de materie te doen opgaan in schijnbare continuïteit.

Aldus bleef het structuurprobleem, binnen het molecule besloten, tot voor kort geheel voor de chemici gereserveerd.

Zij trachtten zich van die structuur een ruimtelijk beeld te vormen, niet zoozeer van de atomen zelf, als wel van de wijze van samenvoeging van die atomen tot de eerste grootere verzamel-eenheden, de moleculen, — een beeld met uitsluitend en alleen die kenmerken, welke noodzakelijk waren om de binnen den kring van het onderzoek vallende eigenschappen in onderlingen samenhang te kunnen brengen. Dientengevolge bestond de kern van dit op *uitsluitend materiele discontinuïteit* gebaseerde beeld, hetzij het een goed gedefinieerd molecule, of wel een volledig structuurelement, een kristalcel dus, betrof, tenslotte alleen uit een

aantal op een of andere wijze in een driedimensionale ruimte gerangschikte materiepunten, de verschillende atomen voorstellende.

De atoomphysica nu, zooals deze zich in de laatste jaren bezig is te ontwikkelen, gaat uit van mathematisch geformuleerde hypothesen inzake de inwendige atoomstructuur en tracht nu met deze op een algeheele discontinuïteitsvoorstelling gebaseerde hypothesen allereerst de empirische mathematische betrekkingen van de spectra der elementen en ook reeds van die van eenvoudige verbindingen af te leiden, of althans hare resultaten aan deze en ook aan andere, voornamelijk energetische gegevens te toetsen, om vervolgens voor de grondslagen der chemie een zoo volledig mogelijk mathematisch beeld te ontwerpen.

Verschillend in arbeidsveld, in methoden en zeker niet het minst in den aard der resultaten, die zelfs tot een nieuwe fysieke wereldbeschouwing voeren, staat de atoomphysica van thans tegenover de klassieke physica van weleer.

Het behoeft nu zeker geen betoog, dat de chemie wier aanvankelijk ontwikkelingsstadium, wat betreft de discontinuïteit harer voorstellingen, tusschen die van deze beide fasen der physica in gelegen was, steeds gepoogd heeft, ook voor de ontwikkeling van haar structuurleer, partij te trekken van oude en nieuwe fysieke resultaten.

Samenvattende zien wij dus de structuurleer:

voortvloeiende uit materiele discontinuïteit,
besloten binnen het molecule,
terugvoerende de geweldige materiele verscheidenheid tot
rangschikking van eenige weinige atomen,
uitgewerkt door chemici, gebruikmakende ook van fysieke
resultaten, en eindelijk
ondersteuning en uitbreiding voor haar grondgedachten vindende in de resultaten van het werk van atoomfysici.

* * *

Vanzelf komt nu de vraag naar voren, welke denkbeelden aan de structuurleer ten grondslag liggen.

Allereerst dient dan aan het *moleculebegrip* eenige aandacht geschonken te worden, en uit hoofde van zijn

historische beteekenis, en omdat het de omgrenzing van de structuurleer aangeeft.

Teneinde de noodige variatie met de atoomtheorie te kunnen bereiken en aldus een systeem te verkrijgen, dat zich aan de zoo sterk gevarieerde werkelijkheid zou kunnen aanpassen, moesten de eerste aanhangers van die theorie Dalton's beeld van samengestelde atomen van de eerste en van hogere orden wel overnemen.

Eerst na een strijd van bijkans een halve eeuw werd het begrip molecule algemeen als onmisbaar hulpmiddel erkend, een feit van groote beteekenis voor de verdere ontwikkeling der chemie. Hield het moleculebegrip de erkenning in, dat de gevarieerdheid der materie terug te voeren is tot oorzaken, binnen een te overzien gebied gelegen, tevens verbond dat begrip het atomistische gedachtenweefsel met meetbare grootheden, als dampdichtheid, vriespuntsdaling, enz.

Maar juist dit samengestelde karakter maakte, dat aan het woord „molecule” een dubbele beteekenis was toe te kennen.

Chemici hebben in het algemeen het moleculebegrip gekoppeld aan dat van het atoom, en, in gedachten opbouwend te werk gaande, hebben zij in het molecule het eerste volledige structuurelement gezien. Dit kleinste individu diende dan reeds uit zóó veel atomen te bestaan, dat het al die kenmerken bezat, dat daaruit straks bij samenvoeging van talloos vele soortgenooten het macrolichaam met al zijn eigenschappen kon ontstaan. Daarbij moest dan reeds in het structuurelement de wijze van samenvoeging, het opbouwprincipe dus, vastgelegd zijn.

Op deze wijze gedefinieerd gaf het molecule de grens aan, waarbuiten door samenvoeging geen variatie in kwaliteit mogelijk werd geacht, en gaf het daarmee dus ook de grens aan van de structuurwerkzaamheid der chemici, een grens, die dientengevolge op een gedachtenexperiment berustte.

Physici zullen thans, indachtig de door P. W. Bridgman in zijn boek „The Logic of Modern Physics” gegeven waarschuwing: „*physical concepts have meaning only in so far as they can be defined in terms of operations*”, geneigd zijn in de moleculen te zien die kleine materie-eenheden, waarvan we het gewicht kunnen bepalen uit de dampdichtheid, langs kryoscopischen, of langs een daarmee aequivalenten weg.

Het begrip molecule, op deze wijze bepaald, heeft echter geen algemeene beteekenis meer. Immers alleen bij gassen en opgeloste stoffen kan er in dezen zin nog van moleculen sprake zijn, indien tenminste de afzonderlijke deeltjes niet door associatie of dissociatie onderling ongelijk worden en er tevens geen onafhankelijke meetmethoden voor de bepaling van den graad van deze verschijnselen bekend zijn.

De physische definitie heeft dus betrekking op een zeer bijzondere soort „chemische moleculen”, n.l. op diegene, welke in een of anderen toestand zelfstandig kunnen bestaan. Deze zelfstandigheidsfactor mist de structuur-chemische definitie van het molecule ten eenenmale — het is uitsluitend volledig structurelement — een gedachtengrootheid, die alleen dan voor directe meting vatbaar is, indien zij bovendien nog zelfstandigheid bezit. Vooral het kristallografisch- en het Roentgenonderzoek van anorganische stoffen hebben aan het licht gebracht, dat, wat in structuurchemischen zin als eenheid op te vatten is, voor vele stoffen op geenerlei wijze als zelfstandige eenheid is aan te merken. Voor kristallen met ionenroosters, denk b.v. aan die van het keukenzouttype, is het duidelijk dat het physische moleculebegrip zinledig is. Dáár immers is zoo'n gelijkmatige verdeeling der ionen in het kristal aanwezig, dat het beslist niet mogelijk is, aan te wijzen, welke ionen nu tezamen een molecule vormen.

Daarentegen kunnen we voor de beschrijving en voor de aanduiding van alle organische stoffen, en ook voor die van vele anorganische verbindingen het moleculebegrip nog niet missen. Trouwens, de moeilijkheden zijn hier meestal van minder ernstigen aard. Vele dezer stoffen immers kunnen reversibel in damp- of opgelosten toestand gebracht worden. In dien toestand is het moleculair gewicht te bepalen en kan er dus ook sprake zijn van moleculen in physischen zin. Wordt nu het aldus verkregen molecule als structurelement van de vloeibare of vaste phase gedacht, dan heeft men wel geen volstrekte zekerheid, dat dit molecule in die phasen volledige zelfstandigheid bezit, dat er dus geen agglomeraten in die toestanden aanwezig zijn, die op het begrip molecule aanspraak zouden kunnen maken, maar wél heeft men dan een eenheid, die, getuige haar algemeen gebruik, in eerste

benadering blijkt te voldoen aan het doel, dat de chemie in het algemeen, en de structuurleer in het bijzonder nastreeft.

Eerst wanneer onze kennis van het atoom met al, wat er bij behoort, mathematisch te formuleeren zal zijn, wordt het misschien mogelijk een algemeene aanduiding voor de begrenzing van het molecule te geven, waarbinnen ook de oorzaken van verschijnselen als associatie, allotropie en polymorfie besloten zijn.

* * *

Meer behoefte wordt voor het oogenblik echter gevoeld aan een juiste formuleering van andere, aan de structuurleer ten grondslag liggende denkbeelden. Zoo is op de vraag, wat onder de binding van twee atomen te verstaan zij, nog steeds geen algemeen geldig en afdoend antwoord gegeven. Daar nu dit vraagstuk, de kern der structuurleer rakend, vanaf het begin der atomistiek tot op heden een punt van discussie is geweest, kan ik van het hierop betrekking hebbende, zeer omvangrijke materiaal hier slechts enkele hoofdzaken belichten.

Allereerst vraagt onze aandacht de aard van wat wordt aangeduid met *bindingsneiging*, *verwantschapskracht*, *valentiekracht*, *affiniteit* e.a. dergelijke namen.

Dat er tusschen de atomen krachten moesten optreden, die hen tezamen houden, was reeds door Dalton als noodzakelijk gevoeld. Waar oudere atomisten daartoe plastische beelden, als haken en armen gebruikten, onderstelde hij dat deze krachten overeenkomst zouden vertoonen met gravitatiekrachten. Enkele jaren later meende Davy de inter-atomaire krachten te kunnen verklaren met de veronderstelling, dat de elektrische ladingen, opgewekt bij het in contact brengen van de reageerende stoffen, op het oogenblik van de reactie elkaar zouden neutraliseeren, een verklaringswijze, welke thans, na ruim honderd jaar onderzoek en op gansch andere gronden, opnieuw opgeld doet. Berzelius ging een stap verder, waar hij de electriciteit met de materie permanent verbonden dacht, sommige atoomsoorten met een overmaat positieve, andere met meer negatieve electriciteit uitrustende. Ook deze gedachte leeft thans in gewijzigden vorm weer op.

Naarmate het experimenteele materiaal op organisch gebied

toenam, moesten deze electro-chemische en dualistische theorieën, die de chemische binding trachtten te verklaren, het veld ruimen voor theorieën van formalistischen aard, die eerst nog poogden het genetisch verband der verschillende stofsoorten uit te drukken, doch zich later uitsluitend bepaalden tot beschrijving van het materiele verband, d.w.z. alleen uitbeelding gaven aan de gewichtsverhoudingen der verschillende aan een verbinding deelnemende elementen, uitgedrukt in de aantallen der betreffende atomen. Daarbij onthielden zij zich van het geven van een voorstelling van den aard van de inter-atomaire krachten. Hierin nu is een wezenlijke vooruitgang te zien. Immers, het toen bekende feitenmateriaal werd uitsluitend uit een materieel-atomistisch oogpunt gezien, en was dus niet in staat op deze wijze een voldoende basis te leveren voor het aanduiden van den aard dezer krachten. Deze nauwkeuriger aanduidingen zijn eerst mogelijk geworden toen het discontinuïteitskarakter van electriciteit en energie den onderzoekers nieuwe mogelijkheden bood. Vandaar dat, zoodra physici de electriciteit tot electronen terugbrachten, chemici deze gedachte aangrepen ter verklaring van hun grootste probleem, dat van de binding der atomen. Deze pogingen konden, alweer om dezelfde reden, in den eersten tijd geen blijvend succes hebben. Wel hebben electro-chemische theorieën, als die van Stark, e. a., tot vele nieuwe onderzoekingen geïnspireerd, en als zoodanig waren zij zeker zeer vruchtbaar. Tot diepergaande verklaringen van de verschijnselen waren zij op zich zelf niet in staat. Alleen van die verschijnselen, waaruit zij gededuceerd waren, gaven zij een verklaring, die in haar diepste wezen niet veel meer was dan een goed gecamoufleerde cirkelredeneering.

Dieper gaande verklaringen werden eerst mogelijk, toen men zich gebaseerd had op het standpunt van totale discontinuïteit, zoowel van materie en electriciteit, als ook van energie. Alvorens hier op in te gaan, dien ik echter eerst te spreken over enkele eigenschappen, door de chemici aan de inter-atomaire krachten toegeschreven.

* * *

Reeds ten tijde van Berzelius was een enkele maal de „verzadigingscapaciteit” van de atomen ter sprake

gekomen. Pas nadat de strijd tusschen dualistische en unitaire materieopvatting geluwd was, werd aan de vraag naar het aantal atomen, dat ieder afzonderlijk atoom in staat was direct te binden, meer aandacht besteed. Door de onderzoeken van Frankland, Kolbe, e. a., en vooral door die van Kekulé, verkreeg deze, aan de atomen toegeschreven eigenschap, „hun atomigheid”, of, zooals wij nu zeggen, basisciteit, waardigheid of valentie, beteekenis. Zij werd de ruggegraat der organische structuurchemie. Niet alleen voor de ontwikkeling van de koolstofchemie, maar ook voor die der andere elementen heeft dit begrip, althans in den eersten tijd, stimuleerend gewerkt.

Evenals het moleculebegrip heeft ook het *valentiebegrip* de mogelijkheid in zich tot tweeërlei interpretatie. Eerstens is de nadruk te leggen op de *regelmatige ordening* in het molecule, waardoor sommige atomen dichter, en andere verder verwijderd zijn van het beschouwde centraalatom. Ook kan de aandacht uitsluitend gericht worden op het *aantal* met het centrale atoom direct verbonden buuratomen.

Waar nu dit aantal voor het koolstofatom blijkens de analyses van zeer vele verbindingen steeds *vier* bedroeg, (tenminste indien alle buuratomen zelf „éénatomig” waren), behoeft het geen verwondering te wekken dat Kekulé in het constant-zijn der valentie een natuurwet van de eerste orde meende te zien. Uit zijn tijd (1865) is dan ook afkomstig het koolstofsymbool, waarvan de bindingen door vier staafjes worden voorgesteld. Dit symbool werkte door zijn eenvoud bijzonder fascineerend. En ook thans nog is het, voorzien van enkele aanvullingen, een onmisbaar hulpmiddel voor de organische structuurchemie.

Daar nu dit symbool, de drager der constante valentie, met enkele plausible aanvullingen een zeer groot aantal waarnemingen kon uitbeelden, is het begrijpelijk, dat vooral in den eersten tijd aan enkele waarnemingen, welke er moeilijk mede waren voor te stellen, weinig aandacht werd besteed.

Met de door Kekulé ook in zijn benzolformule gebezigde symboliseering van de aethyleenstructuur als dubbele binding, voerde hij een principe in, dat in staat bleek de aethyleenisomerie zoodanig uit te beelden, dat het aantal

gevonden isomeren overeenkwam met het uit de symbolen te verwachten aantal. Van 't Hoff's *ruimtelijke voorstelling* over de valentierichtingen gaf voor een geheel nieuw isomerieverschijnsel een zeer schoone verklaring, waarbij al weer met nimmer falende zekerheid het aantal optische isomeren van iedere stof uit de theorie van het asymmetrische koolstofatoom viel te voorspellen. Ten slotte bereikte het aldus ontwikkelde systeem in v o n B a e y e r's formulering van de spanning in ringsystemen zijn hoogtepunt.

De anorganici voelden zich nu wel genooddaakt het zoo succesvolle voorbeeld hunner organische collega's te volgen en ook hun moleculen met letters en streepjes te symboliseren. Gelukte dit aanvankelijk voor vele zuurstofverbindingen en voor sommige andere eenvoudige stoffen, met meer gecompliceerde liep men hopeloos vast. De zich hierbij opstapelende moeilijkheden waren van verschillenden aard. In tegenstelling met de ervaring in de organische chemie, bleken hier meerdere valentie's voor een zelfde atoom vrijwel regel te zijn, zonder dat er altijd duidelijke aanwijzingen waren, dat een dergelijk atoom in een lagerwaardigen toestand „onverzadigd" was, zooals zulks bij organische verbindingen gebruikelijk is. Toch vertoonden de voornaamste valentie's der atomen te veel samenhang met het periodiek systeem, dan dat de veronderstelling gewettigd was, dat de valentie-leer voor dit deel der chemie geheel zonder betekenis zou zijn.

Vervolgens bleek het, dat voor de anorganische atomen, behalve de bindingswijze, zooals die uit de koolstofchemie bekend was, nog een andere bindingsmogelijkheid bestond, waarbij de electriciteit een zeer belangrijke rol speelde.

Hadden D a v y's proeven de aandacht gevestigd op den samenhang tusschen electriciteit en materie, F a r a d a y's electrolysewetten gaven de eerste betrekking tusschen deze beide, een betrekking die in A r r h e n i u s' hypothesen een aannemelijke verklaring vond. T h o m s o n's electronen gaven aan de ionen van A r r h e n i u s een nieuw aspect en de bestendigheid van sommige dezer ionen, ook in vasten toestand, werd eerst volkomen duidelijk, toen o. a. D e b y e en S c h e r r e r aantoonde, dat gekristalliseerd lithium-fluoride uitsluitend uit ionen was opgebouwd.

De *heteropolaire* bindingen tusschen de ionen van dergelijke kristallen voerden andermaal tot een electro-dualistische theorie, die oogenschijnlijk lijnrecht stond tegenover de unitaire theorie van de organische chemie met hare *homopolaire* bindingen.

Doch met de erkenning van het bestaan van heteropolaire naast homopolaire bindingen waren deze raadselen der chemie wèl van een nieuw etiket voorzien, doch daarmee nog niet opgelost!

* * *

In 1891 gaf A. W e r n e r een beschouwingwijze ten beste, waarmede hij, gebruik makende van enkele nieuwe begrippen, het valentieprobleem van het beperkte standpunt, waarop het door de organische chemie gebracht was, naar een ruimer opvatting voerde.

Voor de gerichte valentiekrachten der organici stelde hij in de plaats een van het centrum van ieder atoom *regelmatig uitstralende aantrekkingskracht*. Eenvoudigshalve werd deze affiniteit regelmatig verdeeld gedacht over het oppervlak van een bol, waarbinnen het atoom in voortdurende beweging ondersteld werd. Ieder gebonden atoom kon nu een van de omstandigheden afhangend deel van dit bindingsvlak in beslag nemen. Het aantal in totaal door een atoom te binden soortgenooten, alsmede het karakter van ieders binding, werd nu bepaald gedacht èn door de ruimte, die deze atomen in beslag nemen, èn door de hoeveelheid affiniteit, voor ieder hunner bindingen gebruikt.

Deze theorie was in staat een beeld te ontwerpen voor verschillende meer of minder stevige bindingen, zooals deze in de chemie veelvuldig voorkomen. Tevens wischte zij de starheid uit van het valentiebegrip, zooals het uit de organische chemie was overgenomen. Feitelijk werd de grens tusschen hoofd- en nevenvalenties, tusschen directe en moleculbindingen teniet gedaan en alle verschillen in bindingsvastheid teruggevoerd tot verschillen in energetische waarde dezer bindingen. Voor het valentiebegrip der atomen kwam nu als grens van bindingsmogelijkheid het begrip hoogste „*coördinatiegetallen*”, welke varieerend van twee tot acht, bepaald werden door de plaats van het betreffende atoom in het periodiek systeem.

Voerde deze theorie tot een uniforme sterische voorstelling van vele complexe verbindingen, tevens vond ze bevestiging, en in het optisch gedrag van vele dezer stoffen, en vooral ook in de voorspelling van het aantal stereoisomeren. Later bleek hare beteekenis andermaal uit de met Roentgenstralen afgeleide kristalstructuur veler anorganische verbindingen.

In de organische chemie kreeg ze beteekenis als tegenhangster van de starre voorstelling der valentiekrachten. Dat tal van chemici geen bevrediging meer vonden in die voorstelling, bleek wel uit de belangstelling, die Thiele's theorie van de partieele valenties en K a u f f m a n n's valentieversplinteringstheorie ten deel viel.

Als wezenlijke vooruitgang in de Wernersche theorie is aan te merken, dat voor de slechts in enkele gevallen afdoend experimenteel te bepalen valentie, een ruimer begrip kwam, waarbij aan elke binding een eigen energetische waarde werd toegekend, die afhankelijk werd geacht van de naburige bindingen.

Van een bepaald bindingsmechanisme of een aanduiding, waar de oorzaak te zoeken van het verschil tusschen homopolaire en heteropolaire binding, bevatte deze theorie geen spoor. Daarnaast werd de mogelijkheid geopend, gegevens te verkrijgen over de ruimtelijke groepeerings van de anorganische atomen.

* * *

Zoo hebben dus de natuuronderzoekers der 19e eeuw eerst getracht het structuurprobleem op te lossen met van fijne intuïtie getuigende hypothesen omtrent den aard van de chemische binding; daarna, de voorbarigheid inziende van een zoo gedetailleerde voorstelling, hebben zij zich vervolgens geworpen op den samenhang, waarin zij de verschillende verbindingen hadden leeren kennen, om zich eindelijk te bepalen tot het uitsluitend uitdrukking geven aan de resultaten hunner analyses, daarbij dit materiaal interpreterende vanuit het standpunt der materiele discontinuïteit.

De binnen een beperkt gebied gevonden regelmatigheden tot natuurwet verheffend, ontwikkelden zij een star systeem, dat, hoe effectief het ook voor haar eigen gebied moge zijn,

toch, als slechts een deel der verschijnselen omvattend, noodwendig tot een reactie moest leiden, een reactie, die meerdere verschijnselen en daarmee een grootere materiele verscheidenheid binnen haar gezichtskring brengend, een fijnere nuanceering in haar uitbeeldingswijze behoefde, en daarom den nadruk legde, niet op den aard, doch wel op de intensiteit der verschillende chemische bindingen, zonder echter in staat te zijn deze verschillen in intensiteit anders te kunnen motiveeren dan met de te verklaren verschijnselen zelf.

* * *

Aldus zagen de chemici zich aan het begin dezer eeuw opnieuw voor het structuurprobleem geplaatst, nu niet besloten binnen enge grenzen, doch dank zij den noesten arbeid, in den loop der vorige eeuw verricht, thans een verbijsterend aantal waarnemingen van de grootst mogelijke verscheidenheid omvattend.

Leverden de physici met hun electronentheorie en hun atoomstructuur nieuw materiaal voor de fantasie der naar een oplossing van hun probleem zoekende chemici, daarnaast ontsloten zij voor zich een geheel nieuw gebied, dat der discontinue spectra, waardoor zij de mogelijkheid openden tot het uitoefenen van een mathematische controle op de chemische speculaties.

De eerste, zich van het nieuwe materiaal bedienende speculatie, was de omstreeks 1910 gepubliceerde theorie van J. Stark. Deze theorie maakte, behalve van enkele reeds vroeger gelanceerde ideeën, alleen van de electronen als nieuw element gebruik. Waar vroeger Berzelius de positieve en negatieve elektrische ladingen aan bepaalde punten van het atoomoppervlak verbonden had, localiseerde Stark nu alleen de positieve electriciteit. De negatieve electronen zonden volgens Stark naar twee, volgens Kauffmann naar meerdere atomen hun krachtlijnen uit, en vormden in hun voorstellingen als „valentie-electronen” het cement, waarmee het molecule werd ondersteld samengekit te zijn. Was Werner met zijn generale attractie in staat een ongedwongen verklaring te leveren van de materiele verscheidenheid, daar moesten de nieuwe electrochemische theorieën, waarbij die attractie tot meer discrete

deelen teruggevoerd was, hun toevlucht nemen tot verschillende hulphypothesen inzake de electronenconfiguratie, teneinde het verloren gebied terug te winnen. Daarbij stelden zij zich echter niet altijd met voldoende ernst voor de vraag of de aldus verkregen structuren ook wel de vereischte stabiliteit hadden. Waren zoowel bij Stark als bij Kauffmann de electronen als vibrator de bron van electrische en magnetische trillingen, toch werd hun een bepaalde plaats in het atoom aangewezen, dit als gevolg van de localiseering der positieve ladingen aan de oppervlakte der atoomruimten.

In navolging van Thomson (1904), Ramsay en Rutherford stelden K. G. Falk en J. M. Nelson de snelle beweging der electronen op den voorgrond. Daarnaast gebruikten zij de voorstelling van het overdragen van electronen van het eene gebonden atoom naar het andere. In hun theorie moesten zij aan sommige atomen, o. a. die van de koolstof, een electrodualistisch karakter toekennen.

Dank zij dit nog aarzelend gebruik maken van electrische discontinuïteit, waardoor de atomen uiteenvielen in kernen en electronen, zijn de bovengenoemde theorieën als de voorloopers te beschouwen van de hedendaagsche opvattingen.

* * *

Van de thans gangbare theorieën, o. a. die van Lewis (1916), Langmuir (1919), Kossel (1916), Lowry (1923), Sidgwick, e. a., kan ik hier slechts enkele hoofdgedachten aangeven. Daarbij moet ik mij onthouden van het tegen elkaar uitwegen van de voor- en nadeelen, aan elk dezer theorieën verbonden. Eenerzijds acht ik mij als scheikundige daartoe onbevoegd, anderzijds komt het mij voor, dat men voor een juiste beoordeeling verder van het te beoordeelen object moet afstaan dan thans ten opzichte van deze theorieën het geval is.

Een der meest fundamenteele gedachten in Lewis' systeem is de opvatting, dat voor elke binding twee electronen (een „doublet”) moeten samenwerken. Deze electronen kunnen zoowel van één, als van beide der gebonden atomen afkomstig zijn. Voor een dubbele en een drievoudige binding

dienen vier respectievelijk zes (of soms ook vier) electronen samen te werken. De verschillende soliditeit van de binding van het electronendoublet aan de bijbehorende atomen bepaalt nu of een binding homo-, dan wel heteropolair zal zijn, en eveneens welk der atomen de positieve en welk de negatieve lading zal verkrijgen. Aldus schept *Lewis* hierdoor de mogelijkheid van het uitbeelden van bindingstoestanden tusschen de beide uitersten gelegen. Voor een verklaring van de benodigde hypothesen kan hij alleen naar experimenteele gegevens verwijzen. Afgaande op de stabiliteit van de electronenstructuur der edelgassen, afgeleid door *Bohr* c.s., schreef *Lewis* aan alle atomen de neiging toe een dergelijke structuur te willen bereiken. Het bezit van een achttal buitenelectronen was volgens hem of door opname, of door afgifte van electronen te bereiken.

Plaatste hij aanvankelijk deze acht electronen in de hoekpunten van een kubus, later in die van een tetraëder, weldra liet hij elke ruimtelijke voorstelling van die electronen varen. Wèl bleef hij gebruik maken van het met acht stippen overkruis omgeven lettersymbool, als uitbeelding van het atoom met zijn volledige electronenschaal.

Was *Lewis*' theorie in staat allerlei verschijnselen te symboliseeren, tot de voorspelling van het gedrag van een of andere verbinding was zij, zooals nog onlangs door *van Arkel* en *de Boer* is betoogd, niet in staat.

Langmuir heeft, het idee van het electronendoublet overnemende, uitbreiding gegeven aan de door de atomen nagestreefde stabiele electronenstructuur. Als einddoel van binding en ionisatie stelt hij niet langer alleen de edelgasstructuur met acht electronen, doch ook die der voltallige K, L, M en N-groep met resp. twee, acht, achttien en twee en dertig electronen. Daarmee zijn theorie toepasselijk makend voor het geheele periodiek systeem, endosseert hij, evenals *Lewis*, de verklaring van de stabiliteit van deze electronenconfiguraties aan de physici. Beeldt *Langmuir*'s theorie het verschil tusschen homo- en heteropolaire binding uit, een verklaring waarom nu eens de eene, dan weer de andere optreedt, geeft hij evenmin.

Voor dezelfde moeilijkheden geven ook *Sidgwick*'s zienswijze en *Kossel*'s ionentheorie geen definitieve

oplossing. In zoo verre deze laatste zich in hoofdzaak bepaalt tot het beschouwen van uit ionen opgebouwde moleculen, waarbij dus de electrostatische aantrekking voor den samenhang zorgt, blijkt deze theorie vatbaar te zijn voor het inlasschen van allerlei energetische berekeningen. Dat hierbij zeer interessante resultaten, ook voor uit neutrale atomen bestaande structuren te verkrijgen zijn, hebben van Arkel en de Boer in kort met meerdere voorbeelden aangetoond. Ik wil volstaan met erop te wijzen, hoe b.v. de stabiliteit van het koolstoftetraëder, uitgaande van Kossel's ionentheorie en gebruikmakende van de formuleering der afstootende krachten volgens Born-Landé, ook zonder de polarisatie in rekening te brengen, herleid kan worden tot den eisch van minimum energie-inhoud.

De in deze eeuw door de chemici ontwikkelde denkbeelden inzake het structuurprobleem zijn dus in staat op een zeer fraaie wijze een samenvattende beschrijving te leveren van de materiele verscheidenheid. Voorspelling van alle eigenschappen van een of andere verbinding uit zijn samenstelling is echter in absoluten zin nog niet mogelijk. Als hoofdoorzaak hiervan is aan te merken het ontbreken van een algemeene verklarende formuleering van wat onder chemische binding van atomen te verstaan zij. Eigenlijk mogen we ook niet verwachten dat op de, tot nog toe door de chemici bewandelde wegen ooit een dergelijk, de kern van het probleem omvattend systeem gevonden zal worden. Immers voor alle, aan de huidige structuurleer ten grondslag liggende begrippen bedienen de chemici zich wel van discontinu gedachte materie en electriciteit, doch waar energetische waarnemingen geïnterpreteerd worden, stelt men zich eigenlijk nog altijd op het continuïteitsstandpunt. Doordat de meeste chemici, dank zij de sterk gespecialiseerde opleiding van tegenwoordig niet in staat zijn de resultaten van de hedendaagsche atoomphysica te volgen, laat staan zelfstandig werk in deze richting te verrichten, worden in hoofdzaak fenomenen beschouwd, waarbij de discontinuïteit der energie zich aan onze waarneming onttrekt.

Dat deze tekortkoming niet alleen in ons werelddeel gevoeld wordt, blijkt uit de rede van Irving Langmuir, door hem, als president van „the American Chemical

Society" voor het jaar 1929, uitgesproken, wanneer hij zegt:
 „Unfortunately, although theoretical physics and chemistry are thus supplementing each other and in many respects are being merged into a new science, there are remarkably few men as yet that have received adequate training in both sciences. Before long, I hope, sharp distinctions between physics and chemistry will no longer exist, but as present there seems to be a very practical distinction”, en waar hij besluit met deze woorden: „To pave the way for the coming revolutionary changes in chemistry we must be prepared to modify our methods of thinking, probably along lines now so prevalent in physics. But above all we must urge young chemists in the universities and after graduation to become thoroughly well trained in mathematics and in modern physics.”

* * *

Het ligt helaas niet op mijn weg als scheikundige U te schetsen hoe reeds nu de eerste fundamenteen eener nieuwe structuurtheorie door de atoomphysici gelegd worden; hoe b.v. L o n d o n, gebruik makende van S c h r ö d i n g e r's golfmechanica en van P a u l i's principe een quantenmechanische interpretatie heeft gegeven van L e w i s' electronendoublet, daarbij den eisch afleidende dat de beide electronen een tegengestelde wentelingsrichting dienen te bezitten; hoe hij voor de Bornsche afstooting een formuleering heeft gevonden en een quantenmechanisch verband heeft afgeleid tusschen de valenties der verschillende elementen en het periodiek systeem en hoe op deze wijze de stabiliteit van de door L a n g m u i r gebruikte electronenschalen plausibel is gemaakt.

Wel moet ik mij afvragen in welke richtingen het vak, dat mij opgedragen is hier te doceeren, bezig is zich te ontwikkelen. En waar ik nu twee hoofdstroomingen meen te onderscheiden, vraag ik nog een oogenblik Uw aandacht, eerst voor een vluchtige aanduiding van deze beide stroomingen en daarna voor resultaten van enkele speciale onderzoekingen in een dezer richtingen.

En aldus van het algemeene naar het bijzondere afdalende meen ik geheel te handelen in den geest van mijn studie-

richting, die het massale tracht te leeren kennen uit het minimale.

* * *

Slaagde de scheikunde in het achter ons liggende tijdperk er in de eigenschappen der massale materie te beschrijven met behulp van de eigenschappen en de structuur der kleinste eenheden, der atomen en electronen, en wist zij de overwel digende verscheidenheid der levenlooze natuur terug te voeren tot een getalmatige veelheid met weinige grondvormen, daar ligt het voor de hand, dat vele chemici zich tot levenstaak stellen, de aldus behaalde overwinning op de verscheidenheid der natuur steeds vollediger te maken. Vandaar dat zij, naast pogingen om een steeds grooter aantal natuurproducten te analyseeren en hun structuur vast te leggen, er eveneens naar streven het aantal synthetiseerbare verbindingen voortdurend uit te breiden, teneinde de zoo moeitevol verworven kennis toe te passen. Dat deze richting tot resultaten voert, die voor de samenleving uiterst belangrijk zijn, behoeft geen betoog.

Maar met evenveel recht stellen andere chemici zich ten doel het verworven inzicht in de structuur der materie uit te breiden en te verdiepen, om zoo te komen tot een stage verbetering van het materie beschrijvende systeem. Hebben fysisch-energetische beschouwingen voor de chemie reeds vroeger groote waarde gehad, — denk slechts aan de bewijzen voor het bestaan der atomen, aan de bepaling van hun aantal en daarmee van hun orde van grootte, zoowel wat ruimte als gewicht betreft, en aan het vastleggen van de aantallen atomen in het molecule aanwezig, — voor de toekomst zullen zij zeker van niet minder belang zijn.

Vermeerdering van onze kennis omtrent de samenkoppe ling van materie en energie zal zeker tot verdieping van ons inzicht in de materiele structuur strekken, gezien de door chemici en physici hierover reeds gelanceerde denkbeelden.

* * *

Vermeerdering onzer kennis omtrent deze samen koppeling nu is langs vele wegen mogelijk. Een der meest vruchtbare, doch alleen voor zeer eenvoudige gevallen te volgen weg is zeker wel die, welke thans door Johnston en Gia u q u e bewandeld wordt. Uit discontinue gegevens, de bandenspectra van O_2 en NO , hebben zij de moleculaire

structuur dezer lichamen afgeleid en daarna via de kinetische molecuulairtheorie een thermodynamische grootheid — de entropy — berekend. De uitkomst van deze berekening hebben zij getoetst aan de waarde, die voor deze grootheid volgde uit een andere thermodynamische afleiding, gebaseerd op thermische gegevens dezer stoffen.

Deze, tot de fijnstructuur der materie voerende weg is alleen toegankelijk voor fysisch georiënteerde chemici.

Daarom wil ik thans Uw aandacht vragen voor enkele thermochemische onderzoeken. Zij beoogen het verband op te sporen tusschen de reeds bekende moleculaire structuren en de energiehoeveelheden, opgehoopt tusschen die moleculen en tusschen de atomen, waaruit die moleculen bestaan. De bedoelde energiebedragen worden hierbij berekend, én uit thermische gegevens dezer stoffen zelf, én uit de warmteontwikkeling, die zij bij bepaalde chemische reacties geven. Voor organische verbindingen is vooral belangrijk de warmteontwikkeling bij de verbranding tot gasvormig koolzuur en vloeibaar water met behulp van gecombineerde zuurstof.

De technische moeilijkheden, aan dit soort werk verbonden, wil ik thans stilzwijgend voorbijgaan. Slechts op enkele, op deze wijze verkregen resultaten wil ik hier wijzen. Van een algemeen overzicht moet ik mij alweer onthouden, daar de thermochemische onderzoeken zoo heterogeen zijn, dat samenvatting in een beperkt bestek onmogelijk is.

Als eerste voorbeeld de berekening van F a j a n s voor de dissociatie-energie van de „alifatische” koolstofbinding. Uit de verbrandingswarmte van methaan (CH_4), koolstof (grafiet), en gasvormige waterstof (H_2) laat zich afleiden, dat de alleen in gedachten te verwezenlijken synthese van een grammolecule methaan uit grafiet en moleculaire waterstof 18 Cal zou produceeren. Bedenken we daarbij, dat de hiervoor benodigde hoeveelheid grafiet bij het ontstaan uit losse koolstofatomen reeds 141 Cal heeft afgegeven, en evenzoo de waterstofatomen bij hun condensatie tot twee grammoleculen H_2 202 Cal hebben verloren, dan volgt hieruit, dat de synthese van een grammolecule methaan uit atomaire koolstof en waterstof 361 Cal zou leveren. Bij het tot stand komen van elk der vier C-H bindingen zijn dus ± 90 Cal

vrij gekomen. Evenzoo is te berekenen, dat de synthese van een grammol. aethaan (C_2H_6) uit de atomen 607 Cal zou leveren. Daar nu dit molecule in eerste benadering opgebouwd geacht kan worden uit zes C-H, en één C-C binding, volgt, dat het tot standkomen dezer laatste binding uit atomaire koolstof 607 — 6×90 of 67 Cal oplevert. Voor het sublimeeren van één gramatoom diamantkoolstof tot één-atomige damp zijn 141 Cal noodig. Hieruit volgt, dat, daar elk koolstofatoom met vier naburige atomen verbonden is, en er dus bij de sublimatie per koolstofatoom twee bindingen los te maken zijn, daarbij voor ieder van hen ± 70 Cal vereischt worden. Dit bedrag stemt tamelijk wel overeen met het door F a j a n s berekende. Bijgevolg geven deze metingen en berekeningen steun aan de uit Roentgenonderzoekingen gebleken overeenkomst tusschen de tetraëdrische diamantstructuur en dezelfde door v a n 't H o f f voor de alifatische koolstofverbindingen aangenomen structuur. Immers zij toonen aan dat de cohaesiekrachten tusschen de diamantkoolstofatomen, naar hun intensiteit, groote overeenkomst vertoonen met de valentiekrachten in alifatische verbindingen.

Het is echter volstrekt niet strikt noodzakelijk de thermische gegevens steeds te herleiden op de, bij het tot stand komen der bindingen uit losse atomen vrij komende energiehoeveelheden. Zelfs zijn er zeer ernstige bezwaren tegen het algemeen toepassen van een dergelijke wijze van interpretatie der metingen. Niet alleen is zij alléén mogelijk voor enkele zeer eenvoudige gevallen, maar bovendien geeft zij onnauwkeurige resultaten. Daarbij bedient zij zich van niet direct voor het experiment toegankelijke grootheden, als de dissociatie-energieën van C, H_2 en O_2 .

Gelukkig zijn er ook nog andere wegen, die het mogelijk maken de energetische zijde van het structuurprobleem te bezien. Daarbij behoeft men alleen van direct meetbare grootheden gebruik te maken. Vooral voor de organische chemie zijn de aldus te verkrijgen resultaten van belang.

Deze onder verschillende categorieën te rangschikken methoden hebben dít gemeen, dat zij gegevens verschaffen over de in organische moleculen vastgelegde energie door vergelijking van de warmte-effecten, die bij volledige verbranding van die stoffen optreden, daarbij soms nog gecom-

bineerd met andere calorische grootheden. Allereerst dienen de beschouwde stoffen voor deze vergelijking in dezelfde aggregaatstoestanden te verkeerden. Is zulks bij de temperatuur, waarbij de bepaling geschiedt niet het geval, dan dient hiermee bij het opstellen van de vergelijking rekening gehouden te worden. Alleen dan krijgt de vergelijking waarde, indien de energiehoeveelheden bij gelijke, of bij overeenkomstige temperatuur worden beschouwd.

Door de onderzochte lichamen nu zoodanig te kiezen, dat hun structuren slechts geringe verschillen vertoonen, kunnen allerlei structuurdetails energetisch bezien worden.

Deze variaties kunnen zoo gekozen worden, dat zij óf in de totale empirische samenstelling bepaalde verschillen veroorzaken, óf ook dat deze samenstelling voor elke groep van onderzochte verbindingen onderling gelijk is.

Variaties van de eerste soort voeren o.a. tot energetische gegevens over homologie en vertakking van de koolstofketen. De laatste soort variaties geeft inzicht in de energieverschillen, optredende bij de diverse soorten isomerie. Hiertoe behooren plaatsingsisomerie en metamerie, geometrische en optische isomerie, tautomerie en desmotropie en tenslotte ook phototropie. Slechts voor enkele gevallen zijn de eigenschappen dezer isomeren van dien aard, dat het indirect gemeten energieverschil door een directe meting aan de zich omzettende stoffen is te controleeren. Met enkele voorbeelden, betrekking hebbende op sommige der bovengenoemde mogelijkheden, zal ik nu trachten aan te toonen, hoe onvolledig onze kennis van de energetische zijde van het structuurvraagstuk nog is, en ook, hoe reeds nu op deze wijze door systematisch onderzoek aan bepaalde structuuropvattingen meerdere waarschijnlijkheid te geven is.

* * *

Het verschijnsel, dat in structuur nauw verwante lichamen groote overeenkomst vertoonen in hun eigenschappen, vergemakkelijkt de studie der organische chemie niet weinig. Zeer duidelijk komt dit uit bij de *homologe reeksen*.

Uit een nog slechts gedeeltelijk gepubliceerd literatuur- en experimenteel onderzoek van V e r k a d e en medewerkers over de eigenschappen van enkele homologe reeksen (alcoholen, vetzuren, ω . ω . dicarbonsuren en hun methylesters

als ook van de alkylmalonzuren) volgt, dat, vooral dié eigenschappen, welke betrekking hebben op den vloeibaren toestand een frappante onderlinge overeenkomst vertoonen. De grootte dezer eigenschappen voor eenzelfde reeks, grafisch uitgezet op een assenstelsel tegen het aantal koolstofatomen per molecule aanwezig, geeft puntenreeksen, waardoor vloeiende kurven zijn te leggen. Deze kurven naderen aan de zijde van de groote moleculen tot die, welke op dezelfde wijze het verloop van de eigenschappen der normale verzadigde koolwaterstoffen voorstellen.

De kurven nu, welke het verloop der moleculaire verbrandingswarmte van de vloeibare termen dezer reeksen voorstellen, blijken voor het grootste deel een binnen de waarnemingsfout lineair verloop te hebben. Alleen voor de termen met zeer kleine aantallen koolstofatomen werden meer of minder duidelijke afwijkingen gevonden, en wel zóó, dat zij boven het naar dit gebied verlengde deel der lineaire kurven liggen. Hoewel de kurve van de verbrandingswarmte der koolwaterstoffen niet met voldoende zekerheid bekend is, kan toch als vaststaande aangenomen worden, dat zij boven die der onderzochte verbindingen gelegen moet zijn, en deze laatste in het gebied der hooge termen asymptotisch tot de eerste moet naderen. Bijgevolg moeten die der beschouwde verbindingen een buigpunt hebben. Aldus blijkt, dat de energie-inhoud dezer verbindingen bij de temperatuur der metingen slechts in eerste benadering een additieve grootheid is, n.l. daar, waar de kurve tot een rechte nadert. Ook andere eigenschappen, als moleculaire refractie en moleculair volume, vertoonen onder dezelfde omstandigheden hetzelfde verloop.

Deze waarnemingen wettigen echter nog niet de conclusie, dat de gevonden afwijkingen van de strenge additiviteit uitsluitend op rekening te stellen zijn van een ongelijke verdeling der energie over de verschillende koolwaterstofketens van deze chemische moleculen. Daar n.l. aan dit laatste begrip voor den vloeibaren toestand geen absolute beteekenis is toe te kennen, dient eveneens het begrip „moleculaire verbrandingswarmte” kritisch gezien te worden.

Treden er nu in deze gedachtengrootheid onregelmatigheden op, dan is de vraag gewettigd, of de oorzaken ook

niet voor een deel op rekening van de onvoldoende begripsbepaling kunnen komen, m. a. w. buiten het „chemische molecule” liggen. Te meer is deze vraag hier gewettigd, waar wij weten dat de alcoholen zeker, en de esters waarschijnlijk, voor een niet met zekerheid aan te geven bedrag geassocieerd zijn. In dit opzicht is het bijzonder interessant, dat de hellingshoek voor de alcohol- en de estercurve binnen de waarnemingsfout dezelfde is. ($\Delta Q_p^{19.5}\text{CH}_2$ resp. 156,2 en 156,3 Cal_{15°}).

Zoolang er niet méér materiaal aanwezig is, heeft het geen zin op de hypothesen in te gaan, die deze waarnemingen kunnen verklaren.

* * *

Dezelfde grafische methode, toegepast op de eigenschappen der vaste verbindingen dezer reeksen, geeft voor elke eigenschap van zoo'n reeks een aantal punten, die afwisselend hoog en laag gelegen zijn, zoodat er twee kurven te trekken zijn, één die de punten, behorende bij de even termen, en één welke die der oneven termen verbindt.

Voor de moleculaire verbrandingswarmte der alkylmalonzuren naderen deze beide kurven bij verlenging der keten reeds in het onderzochte gebied elkaar zóó dicht, dat de slingingen binnen de waarnemingsfout valt. Andere eigenschappen dezer reeks, b.v. de oplosbaarheid in benzol bij dezelfde temperatuur, blijken voor hetzelfde gebied nog zeer duidelijk te „oscilleeren”.

De reeks der vaste ω,ω . dicarbonsuren heeft eveneens een oscilleerende verbrandingswarmte. Hier is van een „uitslingeren” binnen het onderzochte gebied nog geen sprake, zoodat dus de even en oneven kurven parallel loopen. Daar nu de verschillen in de specifieke warmte dezer stoffen niet van dien aard zijn, dat zij de oscilleerende energie-inhoud in harmonie kunnen brengen met het op analogiegronden ook hier te verwachten lineaire verloop dier energie-inhouden voor den vloeibaren toestand bij eenzelfde temperatuur, lag de conclusie voor de hand, dat ook de smeltwarmte dezer stoffen een oscilleerend verloop zal hebben. Een stof met hoogen energie-inhoud in vasten toestand moet een lage smeltwarmte hebben en omgekeerd evenzoo.

Daar dit nu aan deze zuren niet met zekerheid experi-

menteel te bewijzen is, daar vele hunner niet onontleed gesmolten kunnen worden, leverde de reeks der vetzuren tot dit doel een zeer geschikt object voor onderzoek. Hier immers bestond dit bezwaar niet.

Hoewel het energetisch onderzoek dezer reeks nog niet beëindigd is, kan reeds nu met voldoende zekerheid geconcludeerd worden, dat hier inderdaad een dergelijke correlatie van energie-inhoud in vasten toestand en smeltwarmte bestaat.

G a r n e r c.s. heeft in de laatste jaren met zeer groote nauwkeurigheid de specifieke warmte voor beide aggregaats-toestanden, de smeltwarmte, als ook de omzettingwarmte van de verschillende vaste modificatie's van een groot aantal vetzuren bepaald. Deze gegevens, gecombineerd met de in Rotterdam voorloopig bepaalde moleculaire verbrandingswarmte van vele dezer zuren, waarvan sommige vloeibaar en andere in vasten toestand onderzocht werden, hebben doen zien, dat de verbrandingswarmte van de zuren in vloeibaren toestand, grafisch voorgesteld, althans voor een groot aantal op een vloeiende curve liggen.

Daarentegen geeft de moleculaire verbrandingswarmte der vaste zuren een oscilleerende curve, waarvan het verloop nog daardoor gecompliceerd wordt, dat bij de temperatuur van onderzoek niet alle zuren in dezelfde modificatie aanwezig zijn. Voornamelijk heeft deze complicatie betrekking op den door een overgangspunt gescheiden α - en β -toestand der oneven zuren.

Het thermo-chemisch onderzoek der vetzuren heeft naast de bezwaren, voortspruitende uit het vage van het begrip chemisch molecule, vooral de aandacht gevestigd op de inwendige structuur van de kristalcel dezer zuren in het bijzonder, en van den bouw van koolwaterstofketens in het algemeen. Waarschijnlijk zullen reeds begonnen Roentgenonderzoekingen een vrij nauwkeurige beschrijving kunnen leveren van de wijze, waarop de atomen van de verschillende termen dezer reeksen bij bepaalde temperaturen gerangschikt zijn. Voor de beantwoording van vragen, als die, hoe b.v. de stabiliteit van een bepaalde groepeerings afhangt van temperatuur, en lengte der keten, zullen diepgaande energetische onderzoekingen noodig zijn.

Zijn dus nog lang niet alle moeilijkheden, welke het thermo-chemisch onderzoek van dit materiaal bood, overwonnen, toch heeft het den energetischen samenhang tusschen den vasten en den vloeibaren toestand van homologe reeksen, althans in groote lijnen, aan het licht gebracht. Ook heeft het de door velen (o. a. Swietoslawski) op den voorgrond geplaatste additiviteit van de moleculaire verbrandingswarmte van organische verbindingen gekenschetst als een beschrijvingswijze, die deze grootheid slechts in eerste benadering weergeeft.

* * *

Ook een reeks onderzoekingen, betrekking hebbende op structuurdetails van de tweede groep, dus die welke het isomerieverschijnsel omvat, heeft het benaderend karakter van de „additiviteit” aan het licht gebracht.

De verbrandingswarmte van een aantal wijnsteenzuurimiden voerde Verkade en medewerkers tot een zeer vruchtbare hypothese omtrent de plaatsing van hydroxylgroepen en energie-inhoud. Gaf de bereidingswijze dezer stoffen reeds een aanwijzing omtrent hun structuur, vooral wat betreft de plaatsing der hydroxylgroepen, Böseken's elegante boorzuurmethode leverde voor deze structuur een interessante bevestiging. Het thermo-chemisch onderzoek nu wees uit, dat diegene, waarvan de hydroxylgroepen in cis-stand geplaatst waren, een hooger en energie-inhoud hadden dan die met trans-standige groepen. Verder waren er goede gronden voor de onderstelling dat dit energieverschil niet op rekening te stellen was van buiten het molecule gelegen oorzaken. Vandaar dat deze gegevens tot de hypothese voerden, dat het afstandsverschil der hydroxylgroepen in verband zou staan met het geconstateerde energieverschil.

Aanvankelijk vond deze hypothese steun in de energieverschillen, geconstateerd bij andere cis-trans isomeren 1.2.diolen, nl. bij die, afgeleid van dihydroindeen, cyclopentaan en ook bij die van de beide paren diolen, afgeleid van 1.2.3.4.tetrahydronaftaline.

Voor de 1.2.diolen van cyclohexaan, 1.methyl- en 1.phenylcyclohexaan werd juist een energieverschil in de andere richting geconstateerd. Daar heeft dus het trans derivaat een hooger en energie-inhoud dan het cis isomeer. Juist

deze oogenschijnlijke tegenspraak gaf nu een zeer interessante bevestiging van de hypothese. Immers de hoge energie-inhoud der eerste cis isomeren voerde tot het beeld van afstooting der hydroxylgroepen, een beeld dat zeer goed past in het kader van de moderne valentietheorieën. In de eerst genoemde stoffen waren de hydroxylgroepen steeds aan vijf-ringsystemen gebonden, waaraan op grond van vele andere waarnemingen, in den zin van von Baeyer's spanningstheorie geen bewegingsvrijheid was toe te kennen. Deze hydroxylgroepen kunnen dus aan hun afstootingsneiging geen gevolg geven zonder in andere gedeelten van het molecule spanningen op te wekken. In de laatst genoemde paren isomeren daarentegen waren deze hydroxylgroepen gebonden aan zuiver alifatische zesringen. Voor deze ringen was Böeseken c.s. uit boorzuuronderzoekingen reeds tot de conclusie gekomen, dat zij gemakkelijk plooibaar zijn. Deze conclusie vond steun in het werk van Hückel c.s. over de isomere decahydronaftalinen met hun mogelijkheid tot trans-ringbinding.

Het lag nu voor de hand aan te nemen, dat de hydroxylgroepen, gebonden aan dergelijke soepele ringen wél gevolg kunnen geven aan hun afstootingsneiging, zonder daarbij in andere gedeelten van het molecule spanningen op te wekken.

In het hierop betrekking hebbende proefschrift van Maan werd nu de onderstelling nader uitgewerkt, dat de cis-diolen door deze vormverandering in een toestand van hoogere inwendige verzadiging kunnen komen dan de overeenkomstige trans isomeren. De eerste kunnen dus een lager energie-niveau bereiken dan de laatste.

Dat nu de van het 1.2.3.4.tetrahydronaftaline afgeleide diolen zich bij de starre diolen aansluiten, is, hoewel de hydroxylgroepen hier aan een zes-ringsysteem gebonden zijn, toch goed te begrijpen. Immers de „soepelheid” der cyclohexaanring is hier geremd, doordat hij gedeeltelijk versmolten is met den zeker starren benzolring. Ook deze onderstelling vindt steun in Böeseken's onderzoekingen.

Bij uitbreiding van het onderzoek tot de bijbehorende 1.2.diacetaten en de 1.2.dibenzoaten bleek nu, zoo ver de verschillen in aggregaatstoestand vergelijking toelieten, dat

de energieverhoudingen hier veel gecompliceerder zijn.

Zelfs lagen de meeste verschillen hier juist naar de andere zijde als bij de diolen. Deze resultaten tasten de oorspronkelijke hypothese in geenendeel aan. Voor zulke gecompliceerde groepen is de aanname van onderlinge afstooting ten eenenmale ongegrond. Daartoe bestaan zij uit een te groot aantal atomen van verschillend karakter.

Op de verschillen in stabiliteit van de, ook aan deze gecompliceerde verbindingen ten grondslag liggende ring-systemen, volgend uit de vergelijking van vijf- en zes-ring-derivaten, kan ik hier niet nader ingaan. Alleen wil ik opmerken, dat zij een bevestiging geven van het reeds ontwikkelde verschil in soepelheid dezer systemen.

Als een der voornaamste resultaten van het energetisch onderzoek dezer isomeren is dus te noemen de onderscheiding van *starre en soepele ringsystemen*. Op deze wijze heeft dus het energetisch onderzoek de resultaten van chemici, die van geheel andere verschijnselen uitgingen, steun verleend.

* * *

Mogen deze enkele resultaten, die met vele andere te vermeerderen zouden zijn, U de overtuiging bijbrengen, dat dergelijke energetische onderzoekingen van belang kunnen zijn voor de ontwikkeling van de structuurleer.

Belichten zij de structuurproblemen van een geheel nieuwe zijde, en kunnen zij daardoor materiaal leveren, dat in de toekomst kan dienen voor een mathematische behandeling van die problemen, ook voor de vraagstukken van onzen tijd hebben zij beteekenis. En, hoewel hunne resultaten voorloopig alleen nog betrekking hebben op den samenhang tusschen energie en de door chemici afgeleide structuren, toch dragen zij bij tot het verdiepen van ons inzicht in de atomaire structuur der materie, en bevorderen daarmee de doorwerking der discontinuïteitsgedachte.

Deze gedachte nu is van zeer groote beteekenis voor onze natuurbeschouwing.

Immers, de consequente toepassing dezer gedachte voert ons tot de overtuiging, dat de getalmatige veelheid het uiterst kenbare is in de materie. Zoo belicht zij fel het contrast tusschen onze kennis, die slechts ten deele is, en de alwetend-

heid van Hem, van Wien de psalmdichter getuigt: „Zijns verstands is geen getal.”

Leert de natuurwetenschap ons de kosmos kennen als een keten met mogelijk vele schalmen, waarvan wij er slechts enkele kunnen zien, de Goddelijke openbaring geeft ons de zekerheid, dat ook het voor ons onzichtbare deel dezer keten berust in de handen van Hem, die in den beginne schiep hemel en aarde.

Mijne Heeren Curatoren en Directeuren dezer Universiteit,

Ten volle ben ik mij bewust van de moeilijkheden, verbonden aan het ambt, waartoe Gij mij geroepen hebt; moeilijkheden, voortvloeiende uit de oprichting eener nieuwe faculteit; moeilijkheden, tengevolge van den omvang van de taak, die Gij mij op de schouders hebt gelegd, en ook moeilijkheden, voortspruitende uit de tot een nieuwe natuurbeschouwing voerende omwenteling, waarvan de eerste symptomen, zich reeds in de chemie vertoonen.

Ik heb de vaste overtuiging dat Gij, zooveel in Uw vermogen is, ertoe zult medewerken, de zwaarte van mijn taak te verlichten. Doch al vertrouw ik ten volle op Uw steun en medewerking, de vrijmoedigheid tot het aanvaarden van het ambt van hoogleeraar in de scheikunde aan de Vrije Universiteit ontleen ik alléén aan de wetenschap, dat ook in mijn benoeming het werk is te zien van Hem, in Wiens handen de geheele kosmos berust. En al weet ik mijn persoon ten eenenmale onbekwaam tot deze, zoo zware onderwijstaak, eveneens weet ik, dat Hij, „Wiens verstands is geen getal”, mij terzijde zal staan, en mij de noodige wijsheid zal schenken, opdat het hier door mij te verrichten werk zal strekken tot Zijn Eer.

Mijne Heeren Professoren dezer Universiteit,

Vanaf het oogenblik mijner benoeming zijt Gij mij met warme sympathie tegemoet getreden. Gij hebt al het Uwe gedaan, om de bezwaren, die er voor mij verbonden waren aan het aanvaarden van dezen nieuwen werkkring, uit den

weg te ruimen. Ik kan niet nalaten den wensch uit te spreken, dat er tusschen ons hartelijke vriendschapsbanden mogen ontstaan, die onze samenwerking zeker ten goede zullen komen, en zoo den bloei onzer Universiteit zullen bevorderen.

*Mijne Heeren Professoren in de Wis- en Natuurkundige
Faculteit aan de Gemeentelijke Universiteit, en inzonderheid Gij, Hooggeachte Wibaut,*

Hoe verschillend onze levensopvatting ook zij, één ding hebben wij zeker gemeen, namelijk de liefde tot ons vak. En uit ervaring weet ik dat op deze basis vruchtdragende samenwerking zeer goed mogelijk is. En waar ik vele malen een beroep hoop te doen op Uw uitgebreide kennis en rijke levenservaring, daar ben ik overtuigd, dat Gij mij steeds met groote bereidvaardigheid zult willen voorlichten.

Hooggeachte Böeseke, Verkade en de Haas,

Heb ik, eerst als Uw leerling, daarna als Uw assistent, en eindelijk als Uw medewerker, vele jaren van de groote en veelzijdige gaven, U geschonken, mogen genieten, daar hoop ik te mogen verwachten, dat de verandering van mijn werkkring geen verandering zal brengen in de hartelijke vriendschap, die ik ten allen tijde van U heb mogen genieten.

Dames en Heeren Studenten,

Hoewel er onder U slechts weinigen zullen zijn, die ik zal mogen aanspreken als *mijn* studenten, geloof ik toch, dat voor U allen de uitbreiding onzer Universiteit met een Wis- en Natuurkundige faculteit in de toekomst van betekenis zal zijn. Ik hoop dat Ge daardoor méér dan tot nu toe mogelijk was, in aanraking zult komen met de denkwijzen, aan de natuurwetenschappen eigen, en dat voor U uit deze aanraking een verruiming van het inzicht in de wonderen van God's schepping zal voortvloeien.

Dames en Heeren, Gij allen, die tot de Vrije Universiteit in eenige betrekking staat, al is die betrekking ook van geen anderen aard, dan dat Gij deze inrichting van Hooger Onderwijs op Gereformeerden grondslag een warm hart toedraagt, wilt eenerzijds de aan Uw zorgen toevertrouwde jeugd, voor zoover zij zich voorbereidt tot universitaire studie, opwekken straks die inrichting van hooger onderwijs te kiezen, waar de eere Gods het centrale punt vormt, en brengt anderzijds deze Universiteit, en vooral de nieuwe faculteit met allen, die daaraan werkzaam zullen zijn in Uw gebeden voor den troon van den Almachtige. Dàn alleen zal zij aan het hooge doel, dat zij zich stelt, kunnen beantwoorden.

Ik heb gezegd.

